

从化学成分探讨白豆杉属的系统位置*

张君增 方起程 梁晓天 陈毓亨

(中国医学科学院 药物研究所, 北京 100050)
(中国协和医科大学)

A DISCUSSION ON THE SYSTEMATIC POSITION OF THE GENUS *PSEUDOTAXUS* (TAXACEAE) FROM PHYTOCHEMISTRY

Zhang Jun-zeng Fang Qi-cheng Liang Xiao-tian Chen Yu-heng

(Institute of Materia Medica, Chinese Academy of Medical Sciences and Peking Union Medical College, Beijing 100050)

Abstract *Pseudotaxus chienii* (Cheng) Cheng is endemic to China, and is the only species of the genus. There have been some different opinions on the systematic position of the genus *Pseudotaxus* for many years. Based on the comparison and analysis of the author's researching results on chemical constituents of *Pseudotaxus chienii*, combined with what is reported in the literature about alkaloids, terpenoids, flavonoids, lignans, anthraquinones, steroids, phenols, components of essential oils, etc., in the Taxaceae, it is revealed that: 1. The two, *Taxus* and *Pseudotaxus*, are quite different except a little resemblance in some basic secondary metabolites, e. g., steroids and phenols; 2. Taxanes and diflavonoids widely distributed in the genus *Taxus* are absent in the genus *Pseudotaxus*. The systematic position of *Pseudotaxus* is discussed from these facts, and the research results and opinions in the literature on pollen morphology, seed protein peptides, needle peroxidases and diflavonoids in the Taxaceae. It may be appropriate to Separate *Pseudotaxus* from the tribe Taxaceae and establish a new tribe, i. e., tribe Pseudotaxaceae.

Key words Taxaceae; *Pseudotaxus*; *P. chienii*; Chemotaxonomy

摘要 白豆杉属 *Pseudotaxus* 隶属红豆杉科 Taxaceae。该属仅一种, 即白豆杉 *Pseudotaxus chienii* (Cheng) Cheng, 是我国特有单种属植物之一。关于白豆杉属的系统位置, 多年来一直有不同的看法。笔者通过对白豆杉化学成分的研究结果与文献报道的红豆杉科各属植物中存在的生物碱、萜类、黄酮、木脂素、蒽醌、甾体、芳香族化合物、精油及其它类成分对照分析, 发现除一些基本的次生代谢产物, 如甾体、芳香族化合物等有些相似外, 其他成分的差别很大, 白豆杉属植物中未发现在红豆杉属各种植物中广泛分布的紫杉烷和双共酮类化合物。又结合国外学者在植物的花粉形态、种子蛋白和针叶过氧化酶谱, 以及一些特征成分, 如双黄酮化合物在各属代表种中的分布等方面的研究结果和观点, 对白豆杉属

* 国家教委博士点基金资助课题。

** 现通信地址: 北京医科大学药学院天然药物及仿生药物国家重点实验室, 北京 100083。

1994-09-23 收稿。

的系统位置进行了初步探讨,认为将其从红豆杉族中分出,单独成立白豆杉族 *Pseudotaxaceae* 较为合适。

关键词 红豆杉科;白豆杉属;白豆杉;化学分类

白豆杉属 *Pseudotaxus* Cheng 是我国裸子植物特有属之一。在中国植物志中,该属与红豆杉属 *Taxus* 均归于红豆杉科 *Taxaceae* 的红豆杉族 *Taxaceae*。该属仅 1 种,即白豆杉 *Pseudotaxus chienii* (Cheng) Cheng。

红豆杉科植物一共有 5 属约 23 种,大多数分布于北半球。我国有 4 个属:红豆杉属、白豆杉属、穗花杉属 *Amentotaxus* 和榧树属 *Torreya*,共 13 种,分布于我国西南、西北、中部及东部。关于红豆杉科的系统位置问题一直存在争议。Sahni(1920)主张把红豆杉属、榧树属和三尖杉属归入红豆杉目;Pilger(1926)认为红豆杉科应置于松柏目中;Florin(1954, 1951, 1948)则根据红豆杉科没有雌球果,只有单个顶生的胚珠这一事实,主张把红豆杉科从松柏目中分出,单独成立红豆杉目。近年来,不少学者从多方面,也包括从化学分类学角度对该科和科内各属的系统位置进行了研究和探讨。席以珍(1986)系统研究了国产红豆杉科植物的花粉形态,根据花粉外壁表面纹饰和内部超微结构,建议我国的红豆杉科 4 个属可以归并为 2 个族和提升 1 个新科,即白豆杉族(仅包括白豆杉属)和红豆杉族(包括红豆杉属和榧树属),将穗花杉属从红豆杉科中分离出来上升为科;胡志昂等(1986)研究了红豆杉科 4 个属植物的种子蛋白和针叶过氧化物酶谱,认为红豆杉内的进化趋势是从红豆杉属、经白豆杉属和穗花杉属至榧树属,同时也认为红豆杉科应置于松柏目下;马忠武等(1985)根据对红豆杉科中含有的一类特征性成分——双黄酮化合物在 4 个属代表种中的分布情况的研究,支持把红豆杉科中的红豆杉属和榧树属归入红豆杉目这一类群的主张,同时,对白豆杉和穗花杉属是否应归入红豆杉科提出疑问。关于白豆杉的化学成分,马忠武等(1991, 1982)曾报道从其枝干中分得 11β , 22-二羟基何帕烷(11β , 22-dihydroxy-hopane)、 β -谷甾醇(β -sitosterol)和铁杉树脂醇(tsgualactone),并以 GC-MS 的方法从其叶的精油中分离、鉴定了 33 种成分。我们在寻找抗肿瘤药紫杉醇(taxol)资源植物的过程中,试图通过对白豆杉叶的化学成分的较深入研究,并结合国内外学者对该科各属植物的化学研究结果,对白豆杉属的系统位置进行初步探讨。

1 实验方法与结果

白豆杉叶干燥粉碎后经 95%乙醇浸提,浸提物以萃取法粗分为几个极性部位,然后经反复的硅胶柱层析和制备 TLC 分离,得到 14 个单体成分。通过谱学(红外,质谱,核磁共振氢谱及碳谱)及化学方法鉴定了它们的结构,其中 13 个已知化合物分别为:2-guaia-cylpropane-1, 3-diol, 香草酸(vanillic acid), 3-甲氧基-4-羟基肉桂酸(3-methoxy-4-hydroxycinnamic acid), 3,5-二甲氧基苯酚(3,5-dimethoxyphenol), taxicatin, 5-oxymaltol, 槲皮素-3-鼠李糖甙(queracetin-3-rhamnoside), (±)-儿茶素((±)-catechin), 蜕皮素(ecdysterone), β -谷甾醇(sitosterol), 葡萄糖(glucose), (±)-10-nonacosanol 和二十八酸(octacosanoic acid)。另一个单体初步鉴定为新化合物,命名为白豆杉内酯(pseudotaxalactone)。有关白豆杉叶的化学成分的分离与鉴定工作将另文报道。

2 讨论

2.1 白豆杉与红豆杉科各属植物化学成分的比较(见表1及图I-VI)

2.1.1 紫杉烷二萜及二萜生物碱 这类成分广泛分布于红豆杉属的各种植物中,但在白

表1 红豆杉科各属代表植物化学成分的比较

Table 1 Comparison of the chemical constituents of species in the Taxaceae

	白豆杉属 <i>Pseudotsuga</i>	红豆杉属 <i>Taxus</i>	穗花杉属 <i>Amentotaxus</i>	榧树属 <i>Torreya</i>
生物碱类 alkaloids		taxol and other taxane alkoids (a*)		
萜类 terpenoids	11 β , 22-dihydroxyhopane (b)	taxane diterpenoids(a) taxamairin(c)	cyclobalanone(d)	6-hydroxydehydroabietinol; torreyagrandate(e)
黄酮类 flavonoids	quercetin-3-rhamnoside; (+)-caticin	ginkgetin; sciadopitysin; sotetsuflavone; amentoflavone(f)	amentoflavone(f)	kayaflavone(g)
木脂素 lignans	tsugalacton(h)	isotaxiresinol; isolariciresinol(i); α -conidendrin; allohydroxymatairesinol; isoliol(j)		
蒽醌 anthraquinones			chrysophanol; anthragallol-2,3-dimethyl ether(k)	
甾体 steroids	β -sitosterol (h); ecdysterone	β -sitosterol; stigmasterol(l); ecdysterone; taxisterone; daucosterol(m)	A-home-5-cholest-6-en-one; 7-sitosterol; β -sitosterol(d)	β -sitosterol(e)
芳香族化合物 phenols and related compounds	2-guaiacylpropane-1,3-diol; vanillic acid; coniferyl formic acid; 3,5-dimethoxyphenol; taxicatin	taxicatin(n); vanillin; coniferylaldehyde; lefuloside; taxuside; phenolic arylpropanols; phenolic arylbutanols(o)		
精油成分及其它 components of essential oils and others	essential oil (mainly limonene; α -pinene and δ -3-carene(p)); 5-oxymaltol; glucose; pseudotaxilactone	(R)-taxiphylline; (S)-d-hurrine triglochidine; isotriglochidine; carotenoids(n)		essential oil (mainly limonene; α -pinene and δ -3-carene(q))

* a: 陈未名, 1990; b: 马忠武等, 1982; c: 梁敬钰等, 1988; d: 马忠武等, 1986; e: 何关福等, 1985; f: Swain, 1963; g: 马忠武等, 1985; h: 马忠武等, 1982; i: 周有作等, 1982; j: Miller *et al.*, 1982; k: 马忠武等, 1984; l: Yoshizaki *et al.*, 1986; m: n: Khan *et al.*, 1987; o: Das *et al.*, 1993; p: 马忠武等, 1991; q: 何关福等, 1986

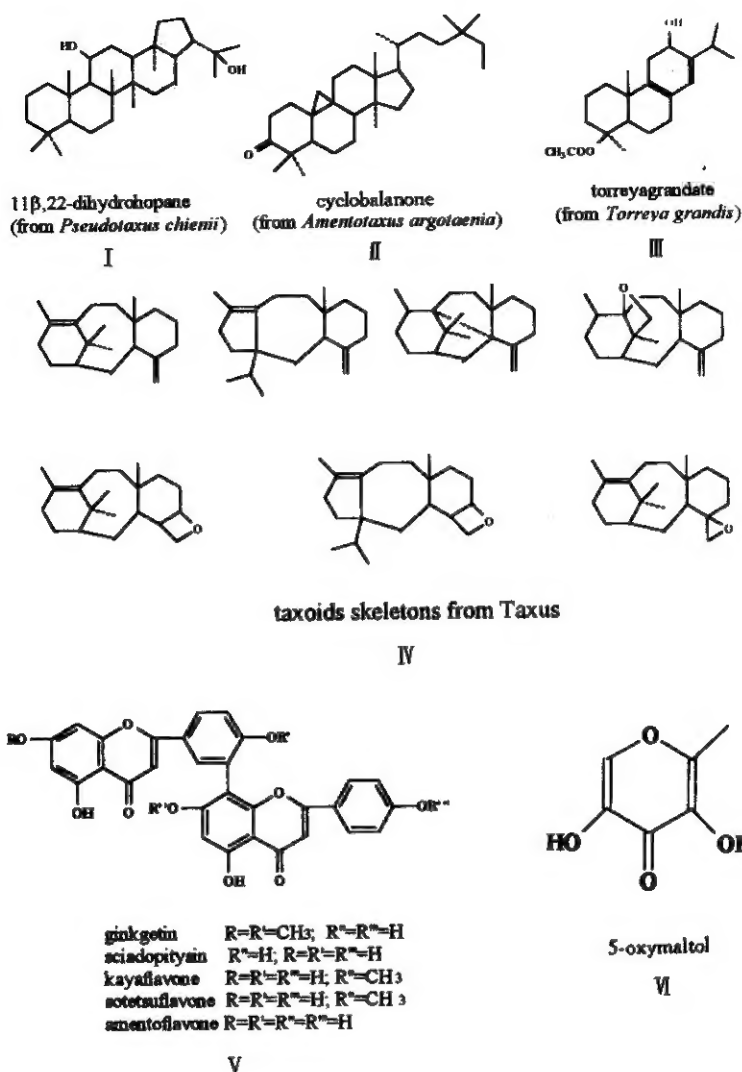


Fig. 1 ~ VI

豆杉属、穗花杉属和榧树属植物中未见任何报道。并且从这3个属植物中得到的其它萜类成分的结构类型和特征也与紫杉烷二萜类相去甚远。因此,紫杉烷二萜及二萜生物碱类成分可以认为是红豆杉属的特征性成分。

2.1.2 黄酮及其类似物 马忠武等曾对双黄酮类成分在红豆杉科4个属代表性植物中的分布进行过检测和分析,结果是白豆杉和穗花杉两属中不含双黄酮成分。然而,Swain (1963)在讨论红豆杉科的双黄酮成分时,却根据Hsu (1959)的研究结果认为除白豆杉属不含双黄酮外,其余3个属均有分布。从现有的资料看,红豆杉属和榧树属中存在的黄酮类成分仅为双黄酮类,不含一般的黄酮成分。而我们从白豆杉的叶中仅得到了一般的黄酮甙——槲皮素-3-鼠李糖甙和黄烷醇——(±)-儿茶素,没有双黄酮成分。

2.1.3 木脂素类 仅白豆杉属和红豆杉属植物中报道过有木脂素类成分,而穗花杉和榧树属中尚未发现。

2.1.4 蒽醌类 仅穗花杉属植物中有报道。

2.1.5 甾体类 4个属中均有分布,主要是植物甾醇和蜕皮素类。

2.1.6 含氧的芳香化合物 仅白豆杉属和红豆杉属植物中有分布,另两属尚未有报道。

2.1.7 脂肪酸及醇 除榧树属尚未有报道外,白豆杉属、红豆杉属和穗花杉属均有分布。

2.1.8 精油成分 白豆杉属及榧树属植物的精油经 GC-MS 分析,发现两者所含的主要化学成分及比例是基本一致的。红豆杉属和穗花杉属尚缺乏资料。

2.1.9 其它成分 白豆杉叶中含有大量的在天然界少见的 g-吡喃酮类成分 5-oxymaltol (图 VI)(含量>0.25%),这似乎可认为是该属的特征性成分。而红豆杉属的个别植物中存在氰甙类化合物,但在该属其它种以及其它属植物中未曾见到。

2.2 关于白豆杉属的系统位置

白豆杉属和红豆杉属植物的化学成分研究较深入,可以看出两者所含成分差异甚大。那么将白豆杉属与红豆杉属归于一族显然不妥。席以珍从花粉形态方面的研究结果也提出把白豆杉属单独放于一族,即白豆杉族 *Pseudotaxaceae* 中较为合适。若从双黄酮类成分的分布情况去考虑,因红豆杉科 4 个属中仅白豆杉属不含此类成分,那么白豆杉属是否该从红豆杉科中分出也是一个值得探讨的问题。

总之,我们根据以白豆杉叶化学成分的研究,结合国内外学者的研究结果和看法,认为白豆杉属应从红豆杉族中分出单独成立白豆杉族较为合适。

参 考 文 献

- 马忠武,何关福,印万芬,1982. 中国特有种子植物白豆杉主要化学成分的研究. 植物学报, 24(6): 554~557
- 马忠武,何关福,印万芬,1984. 中国特有种子植物穗花杉枝干化学成分的研究. 植物学报, 26(3): 340~342
- 马忠武,何关福,印万芬,1985. 双黄酮成分在红豆杉科各属、种中的分布. 植物分类学报, 23(3): 192~195
- 马忠武,何关福,印万芬,1986. 穗花杉叶化学成分的研究. 植物分类学报, 24(6): 443~446
- 马忠武,何关福,印万芬等,1991. 白豆杉叶精油成分的研究与化学分类. 植物分类学报, 29(1): 67~70
- 何关福,马忠武,印万芬,1985. 中国特有种子植物香榧叶中的一个新二萜成分. 植物学报, 27(3): 300~303
- 何关福,马忠武,印万芬,1986. 香榧树叶精油成分与化学分类. 植物分类学报, 24(6): 454~457
- 陈未名,1990. 红豆杉属(*Taxus*)植物的化学成分和生理活性. 药学报, 25(3): 227~240
- 周有作,俞超美,朱元龙,1982. 中国紫杉木脂素的研究. 中草药, 13(4): 1~2
- 胡志昂,王洪新,刘长江等,1986. 裸子植物的生化系统学(三)——从种子蛋白多肽和针叶过氧化物酶探讨红豆杉科的系统位置. 植物分类学报, 24(4): 260~263
- 席以珍,1986. 中国红豆杉科花粉形态的研究. 植物分类学报, 24(4): 247~252
- 梁敬钰,闵知大,水野端夫等,1988. 美丽红豆杉二萜的研究. I. 美丽红豆杉素 A、B 和 C 的结构测定. 化学学报, 46: 21~25
- Das B, Takhi M, Srinivas K V N S *et al.*, 1993. Phenolics from needles of Himalayan *Taxus baccata*. Phytochem, 33(6): 1489~1491
- Florin R, 1948. On the morphology relationship of the Taxaceae. Bot Gaz, 110: 31~39
- Florin R, 1951. Evolution in cordaites and conifers. Acta Hort Bergiani, 15: 285~388

- Florin R. 1954. The female reproductive organs of Conifers and Taxads. Biol Rev. 29: 367~389
- Hsu H Y. 1959. Bull Provincial Hygiene Lab. 1
- Khan N U, Parveen N. 1987. The constituents of the genus *Taxus*. J Scient Ind Res. 46: 512~516
- Miller R W, McLaughlin J L, Powell R G *et al.*, 1982. Lignans from *Taxus wallichiana*. J Nat Prod. 45 (1): 75~82
- Nakano K, Nohara T, Tomimatsu T *et al.*, 1982. Phytoecdysteroid, taxiterone, from *Taxus cuspidata*. Phytochem. 21 (11): 1749~1751
- Pilger A. 1926. Gymnospermae. In: Endle A und Prautl K eds. Die Naturl. Pflanzenf. Band 13. Leipzig: Verlag Von Wilhelm Engelmann
- Sahni B. 1920. On certain archaic features in the seed of *Taxus baccata*, with remarks on the antiquity of Taxineae. Ann Bot. 34: 117~133
- Swain T ed. 1963. Chemical Plant Taxonomy. London: Academic Press. 104~105
- Yoshizaki F, Madarame M, Takahashi C *et al.*, 1986. Principal constituents of the seeds of Japanese Yew (*Taxus cuspidata*). Shoyakugaku Zasshi. 40 (4): 429~431

1991~1995年度获奖成果中的《植物分类学报》发表论文目录

- 1 1993年国家自然科学奖一等奖(获奖项目的全部)
 - 秦仁昌:中国蕨类植物科属系统排列和历史来源 16(3)
 - 秦仁昌:中国蕨类植物科属系统排列和历史来源(续) 16(4)
- 2 1995年国家自然科学奖三等奖(获奖项目的一部分)
 - 1993年中国科学院自然科学奖一等奖(获奖项目的一部分)
 - 陈封怀、胡启明:中国珍珠菜属植物的分类与分布.17(2)
 - 胡启明:东南亚大陆珍珠菜属植物补志.23(5)
 - 胡启明,杨永昌:中国点地梅属的修订.24(2)
 - 胡启明,杨永昌:中国点地梅属的修订.24(3)
 - 胡启明,许兆然,陈飞鹏:中国报春花科植物新资料.26(4)
- 3 1991年中国人民解放军总后勤部奖二等奖(获奖项目的全部)
 - 钟补求,马其云:槐属的研究.19(1)
 - 钟补求,马其云:槐属的研究(续).19(2)
 - 马其云:中国槐属的新分类群.20(4)
- 4 1993年中国科学院自然科学奖二等奖(获奖项目的一部分)
 - 王文采:中国苦苣苔科的研究.13(2)
 - 王文采:中国苦苣苔科的研究(续).13(3)
 - 王文采:西藏苦苣苔科新植物.17(1)
 - 王文采:苦苣苔科—原始新属.19(4)
 - 李振宇:半蒴苣苔属新分类群.21(2)
 - 王文采:苦苣苔科二新属.21(3)
 - 李振宇:半蒴苣苔属的研究.25(2)
 - 李振宇:半蒴苣苔属的研究.25(3)
 - 潘开玉:马铃苣苔属(苦苣苔科)的分类.25(4)
 - 潘开玉:中国粗筒苣苔属(苦苣苔科)的新分类群.26(6)
 - 潘开玉:中国苦苣苔科的研究(九).26(6)
 - 王文采,李振宇:越南苦苣苔科—新属.30(4) (1992)
- 5 1992年国家科学技术进步奖一等奖(获奖项目的一部分)
 - 王峥涛,徐国钧:中国党参属二新种.31(2) (1992)